

RESUMEN

Mediante extrusión doble husillo se preparó nanocompuestos en base ácido poliláctico (PLA) con varios porcentajes de arcilla. Se empleó un PLA comercial (PLA 2002D de Nature Works), y una montmorillonita modificada orgánicamente (OMMT = Cloisite 30B de Southern Clays, Inc., of Texas, USA). A partir de un concentrado se obtuvieron mezclas con 5,6% (PLA 5%) y 1,0% (PLA 1%) de OMMT.

Se estudió la influencia del procesado sobre el PLA. Para ello se sometió el PLA (PLA 0% NP, no procesado) a un procesado de extrusión en las mismas condiciones de preparación de las mezclas, obteniendo el material que denominamos PLA 0%. Se prepararon placas por moldeo por compresión para caracterizar las distintas muestras.

La caracterización de las muestras se realizó por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Índice de Fluidéz (MFI), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Temperatura de Distorsión baja Carga (HDT), Caracterización mecánica de tracción y Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA).

Se observa una ligera degradación de las propiedades físicas, mecánicas y térmicas del PLA durante el procesado de extrusión. Se obtienen nanocompuestos donde la OMMT es en parte exfoliada. El MFI reveló una disminución de la viscosidad de las mezclas con el aumento de OMMT. El termograma obtenido por DSC durante el calentamiento del PLA 5% mostró un procesado de cristalización en frío.

Las propiedades térmicas mecánicas dinámicas fueron sensibles a la composición de la muestra. Generalmente, el módulo elástico aumentó con el contenido de nanopartículas. No se notó una modificación significativa ni de la temperatura de transición de vítrea T_g ni del HDT entre el PLA y los nanocompuestos.





ÍNDICE

RESUMEN.....	1
ÍNDICE	3
NOMENCLATURA	4
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. Planteamiento e interés	6
1.2. Objetivos.....	8
1.3. Introducción teórica	9
1.3.1. El PLA	9
1.3.2. Las arcillas.....	10
1.3.3. Los nanocompuestos	11
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	16
2.1. Materiales	16
2.1.1. El PLA	16
2.1.2. Las arcillas.....	19
2.2. Nanocompuestos preparación	23
2.2.1. Mezclados mediante extrusión doble husillo.....	23
2.2.2. Determinación del porcentaje real de arcilla	25
2.2.3. Preparación de las placas por moldeo por compresión.....	26
2.3. Métodos de caracterización	27
2.3.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	27
2.3.2. Índice de Fluidez (MFI).....	27
2.3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	28
2.3.4. Temperatura de Distorsión baja Carga (HDT)	30
2.3.5. Caracterización mecánica de tracción	31
2.3.6. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)	33
3. RESULTADOS	35
3.1. Influencia del procesado sobre el PLA	35
3.1.1. Índice de Fluidez (MFI).....	35
3.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	35
3.1.3. Temperatura de Distorsión baja Carga (HDT)	37
3.1.4. Caracterización mecánica de tracción	38
3.1.5. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)	38
3.2. Caracterización de la morfología de las mezclas (TEM)	41
3.3. Caracterizaciones mecánicas y térmicas de las mezclas	43
3.3.1. Índice de Fluidez (MFI).....	43
3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	44
3.3.3. Temperatura de Distorsión baja Carga (HDT)	46
3.3.4. Caracterización mecánica de tracción	46
3.3.5. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)	48
4. CONCLUSION	51
AGRADACIMIENTOS	52
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53



NOMENCLATURA

A	Área de la sección transversal inicial de las probetas halterio en mm ²
DMTA	Análisis térmico mecánico dinámico (<i>Dynamic Mechanical Thermal Analysis</i>)
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
E	Módulo de Young
E'	Módulo elástico
F	Fuerza medida durante el ensayo de tracción en Newton
Fig.	Figura
HDT	Temperatura de Distorsión baja Carga (<i>Heat deflexion Temperatura</i>)
MFI	Índice de Fluidez (<i>Melt flow index</i>)
MT₂EtOH	Methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium
M_w	Masa molecular
MMT	Montmorillonita
L₀	Longitud de referencia de las probetas halterio en mm
OMLS	Silicatos Estratificados Orgánicamente Modificados (<i>Organo Modified Layered Silicate</i>)
OMMT	Montmorillonita Modificada Orgánicamente (<i>organically modified-montmorillonite</i>)
PAC	Polimerización por apertura de ciclo
PLA	Ácido poliláctico
PLA 0%	PLA extruido una vez
PLA 0%-NP	PLA no procesado
PLA 1%	Nanocompuesto en base PLA con 1% de Cloisite [®] 30B
PLA 5%	Nanocompuesto en base PLA con 5% de Cloisite [®] 30B
Tan(δ)	Tangente de pérdida, también llamada tan delta
T	Temperatura
T_c	Temperatura de cristalización
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_f	Temperatura de fusión
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
X_c	Porcentaje de fase cristalina en la muestra



ΔH_f°	Entalpía de fusión del PLA 100% cristalino
ΔL_0	Incremento de la longitud entre las marcas de referencia de las probetas halterio en mm
ε	Deformación
δ	Tensión



1. INTRODUCCIÓN

1.1. *Planteamiento e interés*

El extraordinario desarrollo de las materias plásticas en ámbitos tan variados como el embalaje, el edificio, el transporte, los equipamientos eléctricos y electrónicos, el mobiliario, la decoración..., explica las múltiples calidades de estos materiales.

Sin embargo, varias décadas de explotación intensiva para usos corrientes han comportado la acumulación de plásticos en nuestro medio ambiente, fuentes de contaminación atmosférica, visual, y también de los suelos y medios marítimos. La toma de conciencia por nuestras sociedades industrializadas de esta contaminación a largo plazo (la duración de vida de una bolsa de plástico abandonada en el suelo se estima en unos 200 años) y de los problemas de reciclaje de los plásticos condujeron a la elaboración de polímeros biodegradables.

En efecto, el "reciclaje" por combustión para la producción de energía se tropieza con la necesidad de la recuperación de humos, en particular para los plásticos conteniendo halógeno o azufre, y a la reducción de emisiones de dióxido de carbono. El reciclaje para la fabricación de nuevos materiales, por su parte, se tropieza a los problemas de selección y de limpieza de las materias rechazadas.

Así los polímeros biodegradables son en pleno desarrollo, aunque sus propiedades más bajas limitan su utilización comparado a los polímeros convencionales. Se utilizan en varios ámbitos como: las bolsas de plástico, los embalajes industriales, el embalaje doméstico y la restauración, la medicina, los productos para la agricultura y la horticultura...

El mercado de los polímeros biodegradables crece cada año. El PLA (Ácido poliláctico) parece ser uno de los más prometedores para el futuro desarrollo. Efectivamente este polímero es producido a partir de recursos renovables y es benigno por el medio ambiente. Una reciente aplicación del PLA son los envases.



Uno ejemplo son los vasos biodegradables (Figura 1.1.1) utilizados para bebidas frías y que pueden descomponerse completamente en 45 a 60 días (si son compostados en condiciones óptimas en instalaciones industriales).

La motivación de este proyecto es de mejorar las características térmicas del PLA añadiendo arcillas a fin de volverlo resistente a temperaturas elevadas. Además de un aumento de la estabilidad térmica, la incorporación de arcillas va a modificar todas las características del nanocompuesto, dependiendo del tipo de arcillas, de las interacciones entre el PLA y las nanopartículas, del porcentaje de arcillas,...



Fig. 1.1.1. Vaso en PLA [1].



1.2. Objetivos

El objetivo del presente estudio es analizar los cambios de comportamiento del PLA en función del porcentaje de montmorillonita añadida al PLA. Se establecen los siguientes objetivos específicos.

Mezclado y preparación de las muestras:

- Determinación de las condiciones para realizar las mezclas, las placas y los ensayos;
- Mezclado de PLA y OMMT mediante extrusión doble husillo. Se busca la posibilidad de disminuir el porcentaje de nanopartículas y de exfoliar físicamente la OMMT mediante este procesado;
- Obtención de placas por moldeo por compresión.

Estudio de la modificación de las propiedades térmicas, mecánicas y morfológicas:

- Estudio del cambio de propiedades térmicas debido a la adición de arcilla según el porcentaje añadido usando el Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC);
- Estudio de los cambios de la fluidez en el estado fundido a través del Índice de Fluidez (MFI);
- Observación de la morfología de las nanocompuestos mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM);
- Evaluar el efecto de la adición de nanopartículas sobre los parámetros mecánicos a través de ensayos de tracción.

En este proyecto, se quiere relacionar la exfoliación, el comportamiento térmico y mecánico con el porcentaje de arcilla y el procesado empleado. Estos estudios se harán con dos porcentajes diferentes de OMMT. Se ha realizado este proyecto en relación con el proyecto de Simon Lewandowski, que trata de los mismos nanocompuestos (PLA/Cloisite® 30B) pero procesados con un mezclador interno, Brabender.



1.3. Introducción teórica

1.3.1. El PLA

Un polímero biodegradable se define como un polímero con el cual la degradación es en parte asegurada por un sistema biológico como un microorganismo o una célula viva.

El poliéster alifático obtenido a partir de recursos renovable el más importante a escala industrial es el PLA (Figura 1.3.1). Recientemente los poliésteres alifáticos hidrobiodegradables pueden ser obtenidos, a escala industrial, a partir de recursos renovables. Efectivamente, en este caso, los monómeros son obtenidos por proceso de fermentación a partir de microorganismos capaces de producirlos a partir de azúcares (azúcar del almidón de maíz, azúcar de caña a azúcar o de remolacha...).

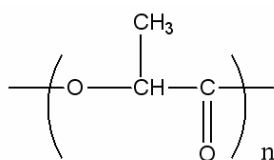


Fig. 1.3.1. Ácido poliláctico.

Actualmente la capacidad del principal productor mundial, CONSORTIUM CARGILL-DOW, es de 140 000 toneladas por año. Así este polímero se inscribe en una política de desarrollo sostenible.

Actualmente el PLA es utilizado para dos principales aplicaciones: las aplicaciones biomédicas (como suturas, tornillos para huesos,...) y el embalaje gracias a sus bastante buenas propiedades mecánicas (polímero relativamente rígido y frágil con una baja deformación a la ruptura), su carácter biocompatible y su bajo coste.

En la literatura se encuentra muchos estudios sobre el PLA como es un nuevo material en plena desarrollo. Los primeros nanocompuestos basado en PLA se prepararon por solvente-casting por Ogata [2]. Pero obtuvieron solamente microcompuestos y la morfología intercalada no fue obtenida. Además no se observó un aumento significativo del módulo de Young porque las láminas de silicato no fueron dispersadas. PLA/silicato nanocompuestos fueron investigado por Ray y sus compañeros. Utilizaron una extrusora



doble husillo y un moldeo por compresión para mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y la biodegradabilidad del material [3].

Paul y sus compañeros hicieron también un estudio concluyente sobre los nanocompuestos basados en PLA/silicato utilizando los métodos de mezclado en estado fundido y de moldeo por compresión. Pero utilizaron un plastificante (polietileno glicol) para mejorar la flexibilidad del filmo [4]. En estos dos últimos estudios los nanocompuestos tuvieron una estructura intercalada.

Finalmente, Chang y sus compañeros trabajaron sobre 2%, 8% de montmorillonita modificada incorporada en el PLA con el método de intercalación [5]. Compararon las propiedades térmicas y mecánicas obtenidas con dos diferentes tipos de montmorillonita. Este estudio mostró que el módulo de Young aumenta con el porcentaje de arcilla y la tensión a la ruptura disminuye con más de 4% de montmorillonita. Mientras que estos estudios y otros han contribuido a la comprensión de los nanocompuestos en PLA, las mejoras de las propiedades mecánicas y térmicas fueron relativamente limitadas.

1.3.2. Las arcillas

Recientemente, la utilidad de las nanopartículas inorgánicas como aditivo para aumentar las propiedades de polímeros fue fundado. Por el momento, los nanorefuerzos los más desarrollados son los nanoarcillas, las nanowhiskers de celulosa, titanato estratificado ultra fino, y nanotubos de carbono. Los nanocompuestos basados en nanotubos de carbono y polímero exhiben excepcionales características mecánicas, termales y eléctricas [6].

Los polímeros con silicatos estratificados orgánicamente modificados (OMLS) nanopartículas son de particular interés [7]. Han demostrado una mejora significativa de las características físicas, la estabilidad termal, y de la velocidad de biodegradabilidad en comparación con los polímeros no modificados. Generalmente estas mejoras tienen lugar con pequeños porcentajes de nanopartículas (<5%). Por estas razones polímeros/OMLS nanocompuestos son más ligeros que los convencionales compuestos, lo que los hacen competitivos con otros materiales para usos específicos.



Los silicatos estratificados comúnmente usados para la preparación de los nanocompuestos polímero/silicato estratificado pertenecen a la misma familia general de 2:1 phyllosilicatos. La montmorillonita, la hectorita, y la saponita son los silicatos estratificados más usados.

Generalmente, dos características particulares de la arcilla se consideran para la preparación de nanocompuestos polímero/silicato estratificado. La primera es la capacidad de las partículas de silicato de dispersarse en capas individuales. La segunda característica es la capacidad de modificar su química superficial con reacciones de intercambio de ión con orgánicos e inorgánicos cationes. Estas dos características se correlacionan puesto que el grado de dispersión del silicato estratificado en una matriz de polímero depende del catión de la capa intermediaria.

Para conseguir la dispersión de arcilla en los polímeros, la superficie normalmente hidrofílica del silicato debe convertirse en una organofílica. Generalmente, eso se hace con agentes de acoplamiento por reacciones de intercambio con surfactantes catiónicos.

La elección del tipo de arcilla utilizado es muy importante. Efectivamente un estudio de Dubois y sus compañeros lo demuestra. Han sintetizado poli(L,L-láctico)/organo-modificado montmorillonita nanocompuestos con estructuras intercaladas y exfoliadas [8]. Han concluido que el tipo de nanoaditivo empleado tiene un rol esencial sobre la morfología final de los nanocompuestos.

Entre los diferentes montmorillonita disponible en el Centre Català del Plàstic, hemos elegido el Cloisite[®] 30B. En efecto se parece que podemos obtener un nanocompuesto en parte exfoliado (Figura 1.3.2c) o a menos una estructura intercalada (Figura 1.3.2b) con esta arcilla [8,9].

1.3.3. Los nanocompuestos

1.3.3.1. Nanocompuestos estructuras

Se puede distinguir tres estructuras de compuestos obtenidos a partir de una arcilla estratificada y de un polímero. Este depende del tipo de componente (matriz y nanopartículas) y del método de preparación de los compuestos.



Cuando el polímero no es capaz de intercalarse entre las láminas de silicato, tenemos un compuesto con fases separadas. Las propiedades de este tipo de compuesto son equivalente a las de un tradicional microcompuesto (Figura 1.3.2a).

La figura 1.3.2b muestra una estructura intercalada en la cual una única (o a veces más que uno) cadena extendida del polímero es intercalada entre las laminas del silicato. Así obtenemos una morfología bien ordenada, alternando cadenas polimérica y laminas inorgánicas.

Finalmente la figura 1.3.2C expone la mejora estructura. Se trata de una estructura totalmente exfoliada (o delaminada), es decir que las laminas de silicato son totalmente y uniformemente dispersadas dentro del polímero.

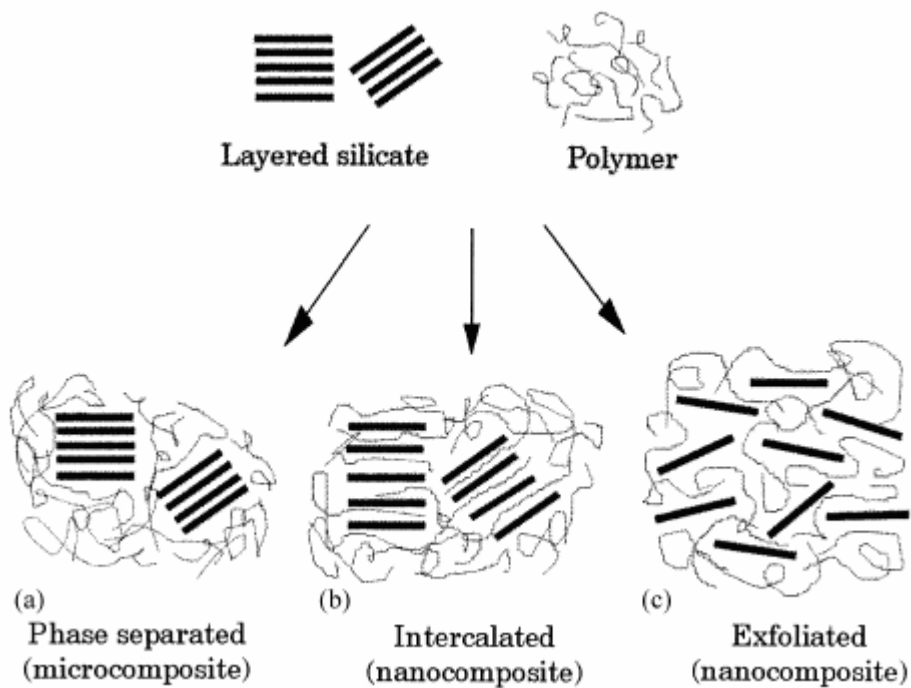


Fig. 1.3.2. Distintos tipos de compuestos:
(a) fases separadas, (b) intercalado, (c) exfoliado [10].



1.3.3.2. Preparación de nanocompuestos

Para preparar nanocompuestos se distingue cuatro principales técnicas [11]:

✦ **Exfoliación-adsorción:**

El silicato estratificado es exfoliado en únicas laminas con un solvente en el cual el polímero esta soluble. Estos silicatos pueden fácilmente dispersarse en un solvente aceptable como las fuerzas que colocan las láminas juntas son bajas. Después el polímero adsorbe dentro las láminas estratificadas y cuando el solvente es evaporado (o el mezclado precipitado), las láminas se reúnen encajonando el polímero. Así al mejor, obtenemos nanocompuestos con estructura intercalada (figura 1.3.2b).

✦ **Polimerización in situ:**

El silicato estratificado es hinchado dentro el monómero líquido (o una solución de monómero) hasta que la formación del polímero puede ocurrir entre las láminas intercaladas. Para iniciar la polimerización se añade un agente curado, o bien un agente catalítico o se puede también aumentar la temperatura.

✦ **Reacción dirigida:**

Los silicatos son formados in situ en una solución acuosa con el polímero. Los bloques de silicatos contruidos son más utilizados para la fabricación de nanocompuestos con doble láminas basados en hidróxido que para los silicatos estratificados. En este método, el polímero ayuda la nucleación y el crecimiento de los silicatos. Después el polímero queda atrapado dentro las láminas cuando ellas crecen.

✦ **Intercalación por mezclado físico:**

El silicato estratificado es mezclado con una matriz polimérica en estado fundido. En estado fundido y si las superficies de la lamina son suficientemente compatible con el polímero utilizado, el polímero puede avanzar lentamente dentro del espacio entre las láminas. Los nanocompuestos así obtenidos tienen un estructura exfoliada o intercalada. La ventaja de este método es que no solvente es necesario.

Para la preparación de los nanocompuestos en base PLA se utiliza este método con la ayuda de una extrusora doble husillo. Los principales ventajas de la intercalación por



mezclado físico son que tiene un bajo coste y una conceptual simplicidad (etapa única, no necesita solvente y no reacciones químicas involucradas).

La extrusión es uno de los procesos más utilizado para formar los materiales plásticos. Su principio de base de funcionamiento se apoya sobre la utilización de un husillo sin fin, girando dentro de un “tubo” cilíndrico. Asegura la plastificación del material, la puesta en presión y el mezclado del polímero de manera a alimentar en buenas condiciones el cabezal, el cual dará la forma deseada al producto acabado. El procesado de extrusión se usa también para el mezclado de dos materiales, y las etapas de granulación.

Cuando se trata de dar forma al material de un material, la extrusora utilizada es generalmente de tipo mono husillo. Mientras que cuando la finalidad es una mezcla y una homogenización de los componentes, se emplea una extrusora doble husillo. En este estudio se utiliza una extrusora doble husillo.

Una extrusora esta compuesta por diferentes partes representadas en la Figura 1.3.3:

- **La tolva o sistema de alimentación:** puede ser de tipo gravimétrico sin o con control preciso de dosificación o automática. Tiene a veces un sistema deshumidificador.
- **El husillo y cilindro:** el husillo va encajado de manera precisa el cilindro, lo que evita un desgaste prematuro. A lo larga del cilindro se disponen bandas calefactores y termopares que permiten un control preciso del perfil de temperatura empleado.
- **El cabezal:** esta situado al final de la extrusora de la forma final al material fundido.
- **Plato rompedor:** se ubica entre el final del husillo y el cabezal. Es una placa circular con orificios los cuales rompen la memoria helicoidal que trae el flujo.



El husillo convencional esta constituido por 3 zonas:

- **La zona de alimentación** (Figura 1.3.3 a): el material viniendo de la tolva es arrastrado en la zona de alimentación. En este zona, el material esta al estado totalmente solidó y el perfil de velocidad es prácticamente plano.
- **La zona de compresión** (Figura 1.3.3 b): el plástico esta transformado en una mezcla continúa gracias a una reducción progresiva del área. En esta zona coexisten material ya fundido.
- **La zona de dosificación** (Figura 1.3.3 c): da una temperatura y composición uniforme al polímero totalmente fundido. En esta zona se determina la producción horaria de la extrusora.

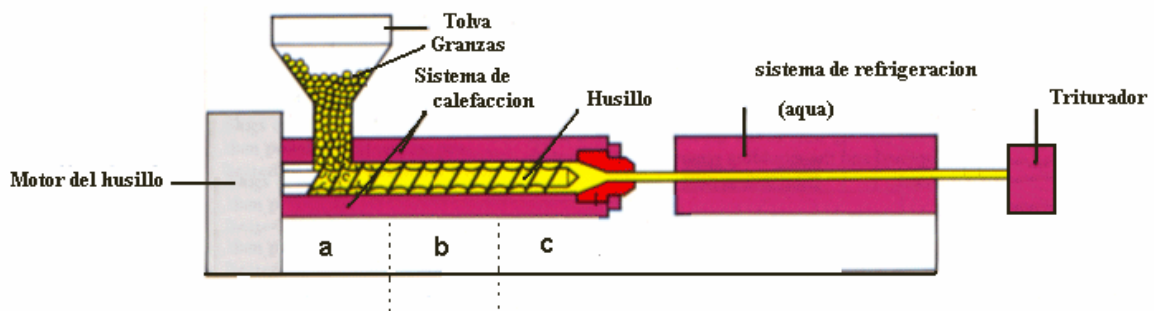


Fig. 1.3.3. Esquema de funcionamiento de la línea de extrusión.

La energía necesaria a la función y a la compresión del polímero resulta de dos fuentes principales. La energía mecánica proporcionada por la rotación del husillo produciendo una fuerte cizalladura del plástico. Y la energía térmica proporcionada por la regulación de las bandas calefactores.



2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

En este trabajo vamos a estudiar los compuestos PLA/Cloisite® 30B procesados por extrusión doble husillo. Pero, en primer lugar vamos a describir los materiales que hemos utilizado.

2.1.1. El PLA

2.1.1.1. Generalidades

El polímero biodegradable lo más desarrollado es el PLA, a causa de su recursos renovables, de sus mejoras propiedades mecánicas y térmicas, su biocompatibilidad, su biodegradación, su transparencia.... El PLA es un polímero termoplástico cuyo los monómeros son obtenidos por procedimientos de fermentación a partir de microorganismos capaces de producirlos a partir de azúcar (azúcar nacido en el almidón de maíces, azúcares de caña a azúcar o de remolacha...).

El ácido láctico hay un carbono asimétrico que es al principio de dos enantiómeros distintos (Figura 2.1.1). Es decir que son las imágenes uno del otro en un espejo.

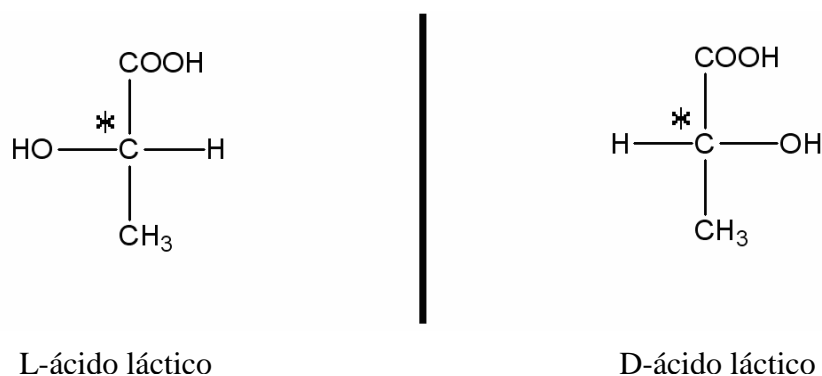


Fig. 2.1.1. Enantiómeros del ácido láctico [12].



El enantiómero que se encuentra el más en la naturaleza es el L-ácido láctico. El PLA puede ser sintetizar con dos métodos distintos:

➤ **directamente a partir de los ácidos lácticos gracia a una policondensación**

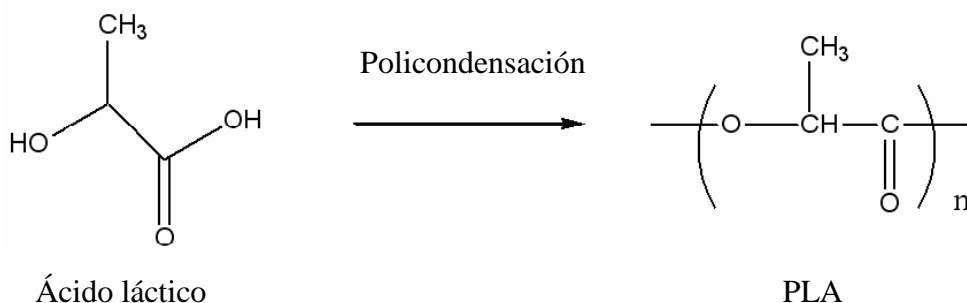


Fig. 2.1.2. Policondensación del PLA.

El PLA obtenido es un PLA de masa molar reducida ($M_w=2000-10000\text{g/mol}$) y con propiedades mecánicas insuficientes para las aplicaciones pretendidas.

➤ **A partir de dímero correspondiente: los lactides**

Dímeros del PLA (=los lactides) son obtenidos gracia a una depolimerización controlada de los PLA de masa reducida. Así los lactides constituyen los nuevos monómeros. Los diferentes estereoisómeros del lactide se presentan en la figura 2.1.3. Después una polimerización por apertura de ciclo (PAC) permite obtener PLA con fuerte masa molar como lo muestra la figura 2.1.4.

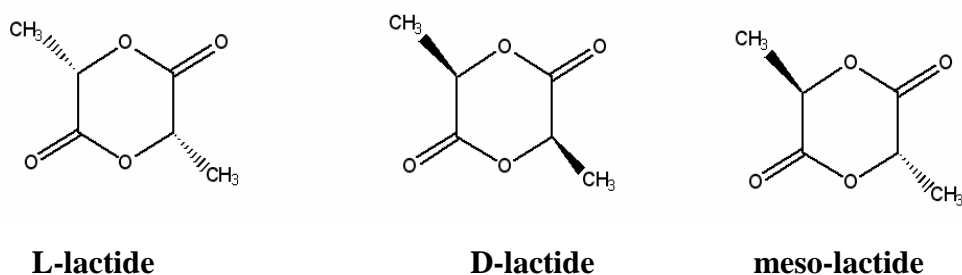


Fig. 2.1.3. Los diferentes estereoisómeros del lactide.

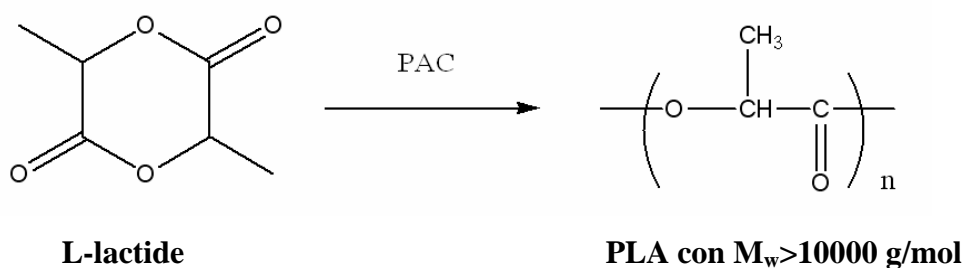


Fig. 2.1.4. Polimerización por apertura de ciclo.



90% de la producción mundial de ácidos lácticos es obtenido por fermentación. El productor el más importante de PLA es Cargill-Dow. El principio del procedimiento de fabricación del PLA se presenta en la figura 2.1.5.

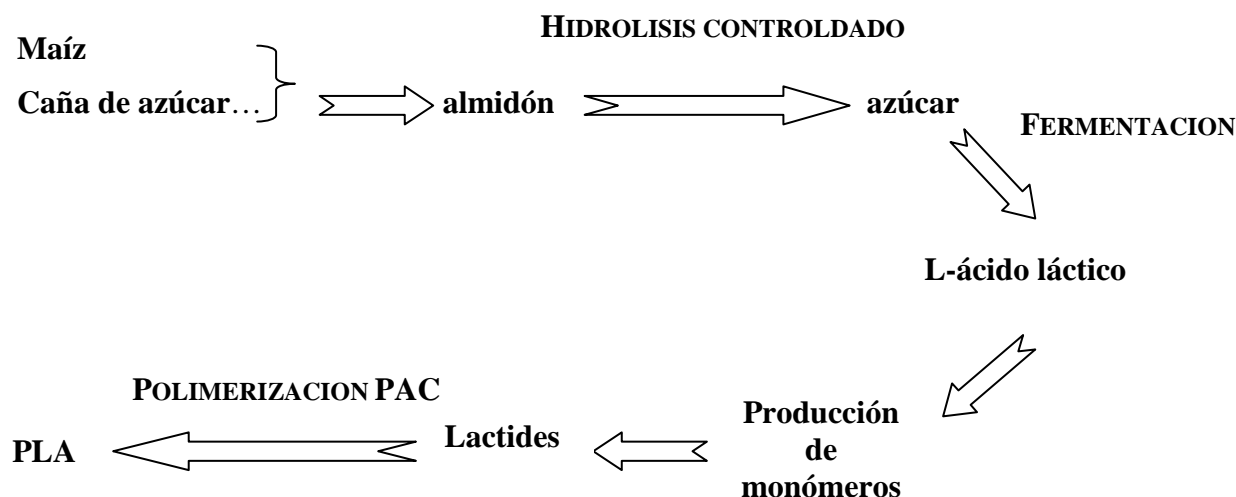


Fig. 2.1.5. Procesado de fabricación del PLA [12].

2.1.1.2. Características del material utilizado

Para la realización de este proyecto se utiliza un polímero comercial: el PLA Polymer 2002D un producto de NATURE WORKS® [13]. Las principales aplicaciones de este polímero son: envases lecheros, servicio de mesa, envases alimenticios transparentes, embalajes blister, vasos para bebidas frías. Las propiedades de resina PLA estudiado son listadas en la tabla 2.1.6.

Tabla 2.1.6. Propiedades del PLA 2002D [13].

Propiedades térmicas	
Temperatura de fusión (°C)	140-152
Temperatura de de transición vítrea (°C)	56,7-57,9
Propiedad física	
Índice de fluidez, g/10min (210°C/2,16Kg)	5-7
Propiedades mecánicas	
Resistencia a la tracción (MPa)	53
Límite elástico (MPa)	60
Módulo de Young (GPa)	3,5
Porcentaje de elongación (%)	6,0



2.1.2. Las arcillas

2.1.2.1. Generalidades sobre las arcillas

La nanotecnología es reconocida como una de las direcciones más prometedoras del desarrollo tecnológico para el siglo 21. En el dominio de los materiales, el desarrollo de nanocompuestos cerámicas y polímeros es una actividad de búsqueda multidisciplinaria en plena emergencia. El interés sobre los nanocompuestos polímero/arcilla ha aumentado desde que Okada y Al. han obtenido interesante resultados en dispersando nanopartículas de montmorillonita en el poliamida 6 [14].

Así añadir pequeñas cantidades (en general menos de 5 %) de partículas de arcilla de talla nanométrica a un polímero aumentan, de modo considerable, las propiedades mecánicas y térmicas del polímero de base, particularmente:

- la resistencia fuego y las propiedades barreras;
- la realización de los materiales sin aumento significativo de la densidad del polímero, la modificación de sus propiedades ópticas o de su potencial de reciclaje.

Así este capítulo trata de un tipo particular de arcilla: la montmorillonita y de sus propiedades en el medio acuoso a fin de mejor comprender su comportamiento con los polímeros.

2.1.2.2. Estructura y propiedades de los silicatos

Para la preparación de los nanocompuestos en base PLA utilicé los silicatos estratificados de la familia de estructura 2:1 filosilicatos. Son ampliamente utilizados para la preparación de nanocompuestos con arcilla. Su estructura cristalina consiste en dos capas bidimensionales donde una lamina octaédrica central de alumina o magnesia está unida por los extremos a dos tetraedros externos de sílice, de modo que los iones oxígeno de la lámina octaédrica también pertenecen a las láminas del tetraedro (figura 2.1.7).



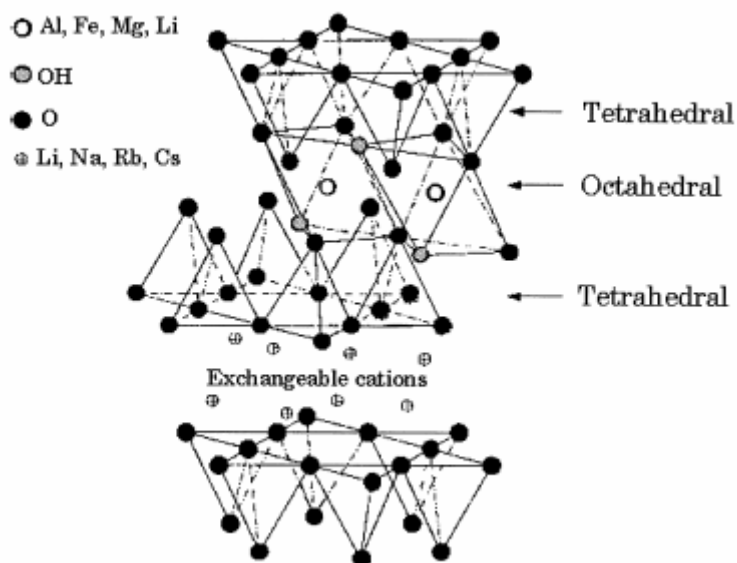


Fig. 2.1.7. Estructura de los 2:1 filosilicatos [10].

Las dimensiones laterales de estas capas varían entre 30nm y varias micras con el tipo de silicato. El espesor es de aproximadamente 1nm. Las capas se organizan formando apilamientos con un espacio regular entre ellas: la intercalas o galerías. Los silicatos estratificados los más usados son: la Hectorita, la Saponita y la Montmorillonita que vamos a manipular. Este tipo de silicatos se caracteriza por una modere carga negativa superficial, es la capacidad de intercambio catiónico (en meq/100g).

La arcilla natural no puede se mezclar con un polímero debido a su rasgo hidrofílico que no permite interacciones entre los dos componentes. Además las láminas del silicato estratificado se atraen entre ellas por las fuerzas electrostáticas de los cationes. Una interacción entre las sustancias orgánicas e inorgánicas conduce a malas propiedades mecánicas y térmicas. Así se necesita agentes de acoplamiento constituidas por una función hidrofílica y una función organofílica para obtener un nanocompuesto exfoliado.

Generalmente, eso se hace por reacciones de intercambio con surfactantes catiónicos. La energía de superficie disminuye, efectivamente estas moléculas catiónicas no son fuertemente unidas a la superficie de la arcilla. Los iones amoniacos con cadenas alkyl renden la arcilla mucha más compatible con una matriz orgánica. Además, este procesado permite de cambiar la distancia inter-lámela. Cuando este espacio esta aumentado la intercalación y la exfoliación de las placas son facilitadas.



Podemos distinguir tres distintos agentes compatibilizantes. Primero, los silanos cuyo los argentes de acoplamiento se caracterizan por la formula: $R-SiX_3$, donde R es un grupo órganofuncional unido a la sílice. El silano se transforma en su forma reactiva silanol mediante hidrólisis. Después el producto obtenido reacciona con los grupos OH presentes en la superficie inorgánica de las láminas y sobre todo en los extremos, dando lugar a fuertes interacciones en la interfase. Se han usado por la síntesis de nanocompuestos de poliéster insaturado y arcilla. Segundo, los aminoácidos de formula: $H_3N + (CH_2)_nCOOH$. Los últimos agentes compatibilizantes son las alquilaminas.

Los cationes de metal alcalino y alcalino-térreo presentes en la estructura de los silicatos se sustituyen fácilmente por cationes orgánicos de amonio y fosfonio, funcionalizando la superficie del aluminosilicato. Los iones alquilamonio más usados son las alquilaminas primarias, de formula general $CH_3-(CH_2)_n-NH_3^+$. El procesado de intercambio iónico de iones alquilamonio lineales por los iones Na^+ , permite al filosilcato hidrofílico que sea más organofílico, por tanto más compatible con el polímero orgánico, pero además, aumenta la separación entre las laminas, facilitando la penetración del polímero.

2.1.2.3. Cloisite® 30B

El tipo de arcilla utilizado en este estudio es una montmorillonita blanca: el Cloisite®30 B, un producto de Southern Clays, Inc., of Texas, USA. La montmorillonita es un mineral compuesto de silicato de aluminio y de magnesium hidrato, de formula $(Na,Ca)_0,3(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2.nH_2O$, y partiendo a un grupo de la smectita de la familia de los filosilcatos. Es decir que es una montmorillonita natural modificada con una sal de amonio cuaternario, el MT₂EtOH methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium (figura 2.1.8). Las características de la Cloisite® 30B son resumen en la tabla 2.1.9 [15].

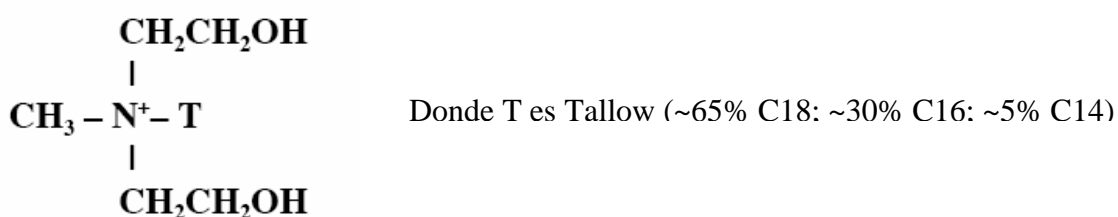


Fig. 2.1.8. Formula química del modificador orgánico de la Cloisite 30B.



Tabla 2.1.9. Características de la Cloisite[®] 30B.

Cloisite [®] 30B	
Modificante orgánico	MT ₂ EtOH*
Capacidad de intercambio	90 meq/100g clay
Humedad	<2%
Perdida de peso	30%
d ₀₀₁ (MMT)	18,5Å

*Cf. Figura 2.1.8.

Una de propiedades de la montmorillonita la más notable es que se expande al contacto de la agua. Esto resulta de la presencia de agua en el espacio entre las hojas como describo en el capítulo 2.1.2.2.



2.2. Nanocompuestos preparación

2.2.1. Mezclados mediante extrusión doble husillo

2.2.1.1. Condiciones de la extrusión

El PLA es muy sensible a la humedad y se degrada rápidamente si no es suficientemente seco. Un contenido de humedad de menos de 0,025% está recomendado para prevenir de la degradación por viscosidad [13]. Antes de procesar en la extrusión doble husillo, el PLA fue secado durante 3 horas a 80°C en una tolva-secadora PIOVAN T301X por cada mezcla.

Además antes de procesar purgamos con el poliestireno y después el PLA seco. El tiempo de residencia del PLA puro en la extrusora doble husillo fue determinado con un pigmento y estimado a 2'35 minutos.

Se prepara compuestos con tres porcentajes de arcilla diferentes que vamos a determinar en el capítulo 2.2.2. La preparación de las mezclas se efectúa mediante una extrusora doble husillo contra-rotante COLLIN Knetter 25×24D (figura 2.2.1). Los movimientos de la materia en una extrusora doble husillo depende de la dirección de rotación de los husillos como lo muestra la figura 2.2.2.



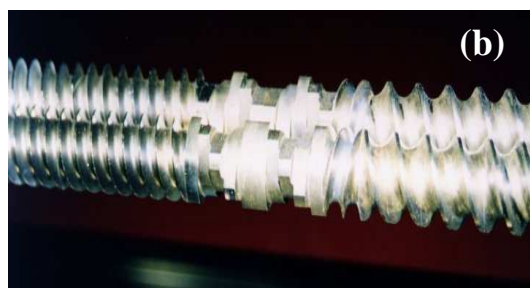


Fig. 2.2.1. Extrusora doble husillo COLLIN Knetter 25x24D (a) y detalle del doble husillo de extrusión (b).

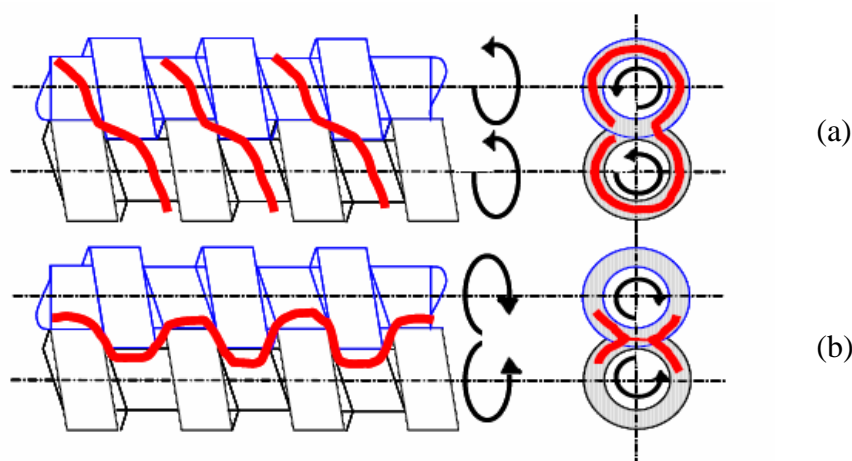


Fig. 2.2.2. Esquemas de los movimientos de la materia en una extrusora doble husillo co-rotante (a) y contra-rotante (b) [16].

Se preparan las tres mezclas con las mismas condiciones. La velocidad de los husillos fue de 80 rpm. Las temperaturas en cada parte se regulan entre 160°C y 195°C (tabla 2.2.3). Directamente a la salida de la extrusora, la mezcla se enfría en un baño de agua a temperatura ambiente (20°C) para luego realizar el granceado.

Tabla 2.2.3. Perfil de temperaturas (°C) Alimentación → boquilla.

T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇
160	180	185	190	195	195	185



2.2.1.2. Preparación de las mezclas

Se preparan tres mezclas con la extrusora doble husillo:

- **Primera mezcla:** se prepara un concentrado. 100 gramos de Cloisite® 30B son directamente añadido a 1 Kilo de PLA que pasa en la extrusora.
- **Segunda mezcla:** se diluye la primera mezcla. Se mezcla físicamente el concentrado con PLA puro no extruido y se seca 3 horas a 80°C en la tolva-secadora. Se pasa esta preparación en la extrusora.
- **Tercera mezcla:** se diluye la segunda mezcla. Se mezcla físicamente la segunda mezcla con PLA puro no extruido y se seca 3 horas a 80°C en la tolva-secadora. Se pasa esta preparación en la extrusora.

Además se recupera PLA puro extruido una vez para tener una referencia. La caracterización de las muestras obtenidas se concentra sobre las dos mezclas contenido un porcentaje de arcilla bajo. En efecto, la primera mezcla tiene un porcentaje de arcillas demasiado importante para un “nanocompuesto” y es demasiado frágil para la realización de ensayos.

2.2.2. Determinación del porcentaje real de arcilla

El porcentaje real de arcilla dentro cada material se determino con calcinación. Una pequeña cantidad de la muestra se calienta en el horno mufla a 600°C durante una hora hasta masa constante. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y estuvo pesado. El peso obtenido es m_1 . Después el muestra esta secado durante una hora en el desecador. Aproximadamente 5g de la mezcla, previamente secado 3 horas a 80°C en un deshumidificador de vacío DAVENPORT Polymer Dryer 01/2776, son añadido. El peso es apuntado m_2 . El crisol se caliente directamente con el mechero para obtener una combustión lenta. Después se introduce en el horno mufla a 600°C, hasta masa constante (alrededor de 45 minutos). El crisol se enfría y se pesa de nuevo (m_3).



Se hizo tres ensayos por cada muestra para obtener una medida. El porcentaje en masa de cenizas se obtiene por la ecuación 2.2.3.

$$\%arcilla = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot \frac{100}{0,7} \quad (\text{ecuación 2.2.3})$$

Donde 0,7 corresponde al porcentaje de partículas inorgánicas de la Cloisite® 30B. Los resultados se reportan en la tabla 2.2.4. La tabla 2.2.5 reporta la nomenclatura utilizada por las diferentes mezclas.

Tabla 2.2.4. Porcentaje real de Cloisite® 30B.

Mezcla	Porcentaje de Cloisite® 30B
Segunda	5,61 ± 0,16
Tercera	1,02 ± 0,04

±: Desviación estándar

Tabla 2.2.5. Composición y nomenclatura de las mezclas preparadas.

Código	Porcentaje de arcillas*	Observaciones
PLA 0%-NP	0	PLA puro no procesado, es decir no extruido
PLA 0%	0	PLA puro extruido una vez
PLA 5%	5,61 ± 0,16	Segunda mezcla
PLA 1%	1,02 ± 0,04	Tercera mezcla

*determinado con calcinación

±: Desviación estándar

2.2.3. Preparación de las placas por moldeo por compresión

Se prepara dos placas de cada mezcla por moldeo por compresión, usando una prensa de laboratorio PL-15 IQAP LAP Sociedad limitada utilizando un papel teflón y con las condiciones de procesamiento siguiente:

- 3 minutos a 170°C sin presión para fundir el material,
- 3 minutos a 170°C con una presión de 40bar,
- 10 minutos con una presión de 40bar para enfriar.

Las dimensiones de las placas fueron de 14mm×14mm×0,05mm.



2.3. Métodos de caracterización

2.3.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Para la Microscopia Electrónica de Transmisión, el equipo utilizado ha sido un TEM Hitachi 800MT a 300 kV. Se ha cortado muy finas secciones de cada muestra con un cuchillo de diamante en un ultra-microtome Reichert 701701.

Esta técnica de caracterización morfológica permite de observar la estructura interna de los nanocompuestos a una escala nanométrica y así ver la exfoliación o no de las nanopartículas. Es decir TEM permite de entender cualitativamente la estructura interna de los materiales a través de una observación directa. Sin embargo este método no permite de cuantificar la exfoliación ni la distancia entre las partículas.

El análisis mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) consiste en hacer traspasar un haz de Rayos X a la muestra que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Así se puede observar la estructura interna de las mezclas sobre una pantalla televisiva. Los microscopios electrónicos de transmisión pueden aumentar un objeto hasta un millón de veces.

2.3.2. Índice de Fluidez (MFI)

Las propiedades reológicas de los materiales son caracterizadas por su índice de fluidez. Se determinó el índice de Fluidez (MFI) empleando un equipo CEAST Melt Flow T.Q. 6542.002. El ensayo se realizó a una temperatura de 210°C y un peso de 2,160 Kg aplicando un precalentamiento de 2 minutos. Se tomaron un mínimo de 7 medidas en el intervalo de 10 minutos que fueron promediados para el cálculo del índice de fluidez.

Un esquema de la composición de un MFI se representa en la figura 2.3.1. Antes de procesar todas las muestras fueron secadas 3 horas a 80° en un deshumidificador de vacío DAVENPORT Polymer Dryer 01.2776.



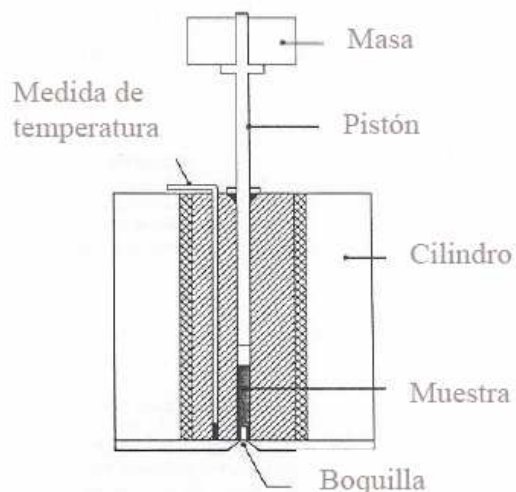


Fig 2.3.1. Esquema de la composición de un MFI [17].

2.3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los objetivos de este estudio fueron de investigar sobre los eventuales cambios de estructura cristalina y de la temperatura de transición vítrea con la inserción y el aumento de porcentaje de la arcilla.

Se empleó un equipo DSC PERKIN ELMER Pyris-1 acoplado a una unidad de control de enfriamiento PERKIN ELMER Intracooler II. Todos los ensayos se realizaron en atmósfera inerte (N_2 de alta pureza). Se realizó una línea base antes de cada ensayo con capsulas vacías en ambos compartimiento a las mismas velocidades de calentamiento y enfriamiento y mismo intervalo de temperatura que los ensayos realizados.

La calibración térmica y entálpica del equipo se realizó con muestras de indio y plomo. Se encapsularon en aluminio aproximadamente 12mg de cada material estudiado. Las muestras fueron pesado con una balanza PB303 DELTA ROUGE® con una precisión de 0,1mg. Las muestras se sacaron de las placas por moldeo por compresión obtenidas después los procesados de extrusión. Se utiliza una velocidad de barrido de 10°C/min.



Todos los ensayos se realizaron según el siguiente esquema de tratamientos térmicos sucesivos:

- **enfriamiento** desde 210°C a 25°C a 10°C/min y mantenimiento a 25°C por 1 minuto;
- **primero calentamiento** desde 25°C a 210°C/min a 10°C/min y mantenimiento a 210°C por 3 minutos. Permite de borrar la historia térmica inicial de las muestras;
- **enfriamiento** desde 210°C a 25°C a 200°C/min y mantenimiento a 25°C por 1 minuto;
- **segundo calentamiento** desde 25°C a 210°C/min a 10°C/min.

Los termogramas permitieron obtener distintas características térmicas.

- **Vitrificación:** la temperatura de transición vítrea T_g se caracteriza por un aumento del flux de calor y se determina con el método de las tangentes paralelas (figura 2.3.2).

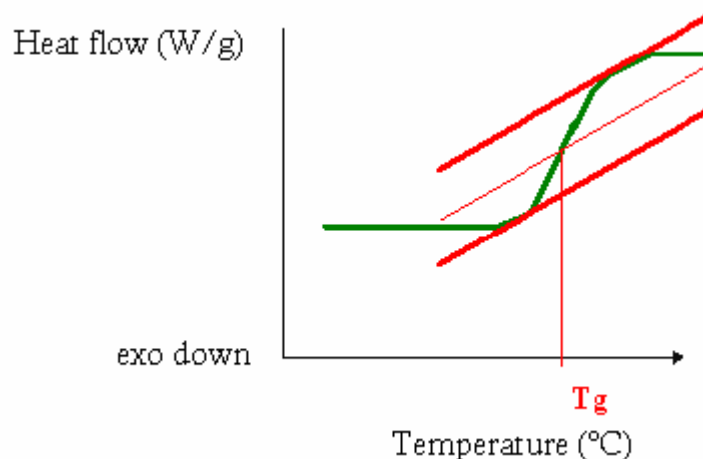


Fig. 2.3.2. Determinación de la temperatura de transición vítrea.

- **Fusión:** la temperatura de fusión se determina por la temperatura donde se registra el máximo la señal, T_f .
- **Cristalización:** cuando es posible, del mismo modo se determina la temperatura máxima del pico de cristalización T_c .



- **Grado de cristalización:** las entalpías de fusión y de cristalización se determinan calculando el área por debajo de los picos delimitada por la línea base. A partir de estas entalpías se estima al grado de cristalinidad de las mezclas de acuerdo a la ecuación 2.3.3.

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{PLA}^0} (100 - \% \text{arcilla}) \quad (\text{ecuación 2.3.3})$$

Siendo ΔH^0 la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino, en el caso del PLA se ha usado un valor de 93J/g [18] y ΔH el resto entre las entalpías de fusión y de cristalización.

2.3.4. Temperatura de Distorsión baja Carga (HDT)

La temperatura de distorsión baja carga normalmente indica la temperatura máxima a la cual a polímero termoplástico puede ser utilizado como un material rígido [19]. Arriba de esta temperatura máxima, el material es capaz de soportar una carga para tiempo apreciable. En este método se encuentra la resistencia a la deformación de probetas sometidas a un esfuerzo de flexión constante.

Se empleó un equipo DMA Q800 V7.4. Se han cortado (con la ayuda de tijeras y un cutter) probetas de espesor 0,05mm (Figura 2.3.4). Las probetas rectángulas son probadas en tres puntos curvado en aplicando una carga en su centro que fija una tensión máxima de 1,8 MPa [19]. Se calienta las muestras a 2°C/min. La temperatura HDT corresponde a la temperatura obtenida a una deformación de 0,128%.

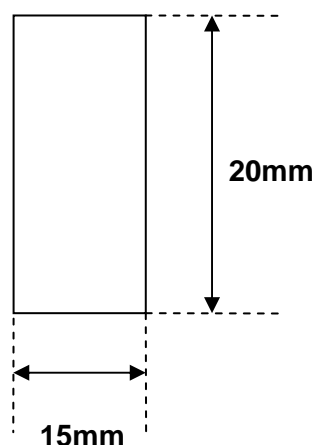


Figura 2.3.4. Dimensiones de las probetas de HDT.



2.3.5. Caracterización mecánica de tracción

Antes de los ensayos mecánicos, se preparan cinco probetas de cada material (PLA puro, PLA 5%, PLA 1%). Las probetas fueron obtenidas en cortando un rectángulo (con tijeras) y después utilizando una fresa CEAST para hacer la parte redonda de las probetas. La figura 2.3.5 muestra las dimensiones de las probetas. Las marcas se ponen utilizando el tipo V de norma ASTM [20].

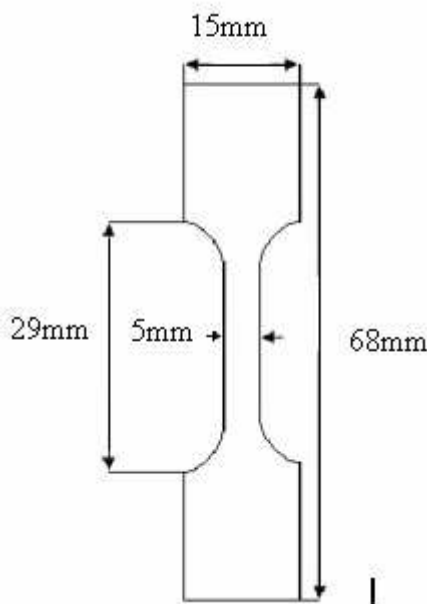


Fig. 2.3.5. Dimensiones de las probetas de tracción

Se midió el espesor de cada probeta en la zona central antes del ensayo con un micrómetro a inducción magnética DIGITAL CALIPER con una resolución de 1 μ m. Se obtuvieron las curva tensión-deformación en una maquina de tracción GALDANBINI Sun 2500 equipada con célula de carga de 1 KN y con sistema de videoextensómetro, dotada de un sistema informático de adquisición y tratamiento de datos SUN 2500.

El videoextensómetro registre la variación relativa de la longitud de referencia de la probeta en cada instante del ensayo en la zona normalizada. Se mide mediante las dos bandas de contraste luminoso pegadas a la muestra. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 2mm/min y a una temperatura de 23°C (\pm 1°C).



Se diseñaron las curvas características del ensayo de tracción a partir de los parámetros de las ecuaciones 2.3.6-2.3.7.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (\text{ecuación 2.3.6})$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \times 100 \quad (\text{ecuación 2.3.7})$$

Donde F es la fuerza medida en Newton, A el área de la sección transversal inicial de la probeta en mm², L₀ la longitud de referencia de la probeta en mm y ΔL₀ es el incremento de la longitud entre las marcas de referencia en mm.

Las curvas permiten de conocer los siguientes parámetros. Los puntos correspondientes se presentan en la figura 2.3.9.

- **El módulo de Young E** se obtiene calculando la pendiente en la zona lineal de las curvas.

En general se aprecia que todas las curvas presentan, a bajos nivel de deformación, una zona lineal donde la tensión y la deformación se pueden considerar proporcionales. Esta zona corresponde al régimen de deformación elástica, durante el cual el material sigue la ley de Hooke, por lo que la relación entre la tensión y la deformación se puede obtener a través del modulo de Young (ecuación 2.3.8).

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{ecuación 2.3.8})$$

A mayor nivel de deformación, la curva tensión-deformación pierde la linealidad debido a la deformación plástica.

- **El esfuerzo en el punto de fluencia** σ_y corresponde al primer esfuerzo para el cual tiene lugar un aumento de la deformación sin aumentar el esfuerzo.
- **La resistencia a tracción en el punto de rotura** σ_b corresponde al esfuerzo en tracción soportado en el momento de la rotura de la probeta.
- **La deformación en el punto de fluencia** ε_y corresponde a la deformación al esfuerzo de fluencia.
- **La deformación en el punto de rotura** ε_b corresponde a la deformación al esfuerzo en el punto de rotura.



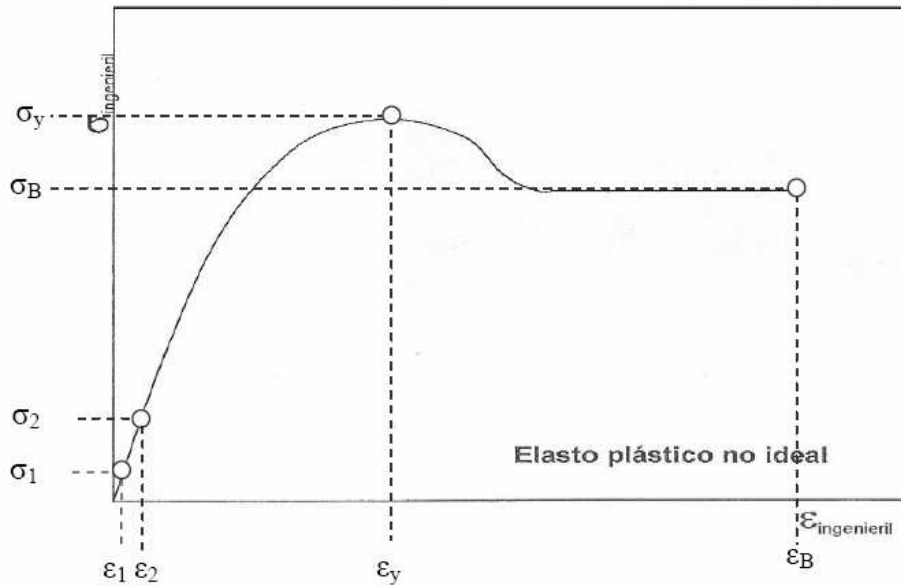


Fig.2.3.9. Curva esfuerzo/deformación de un ensayo de tracción típico.

2.3.6. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)

Se empleó un equipo DMA Q800 V7.4 con un módulo DMA Multi-Frequency-Strain. se han realizado medidas dinamomecánicas en un rango de temperatura de 30°C a 100°C a la frecuencia de 1Hz y con una velocidad de calentamiento de 2°C/min. Se utiliza una carga de 0,01N, efectivamente la carga debe ser baja para asegurar los principios lineales viscoelástico. Se han cortado (con la ayuda de tijeras y un cutter) probetas de espesor 0,05mm (Figura 2.3.10). En todas las muestras se ha trabajado en el modo de flexión en “single cantilever”.

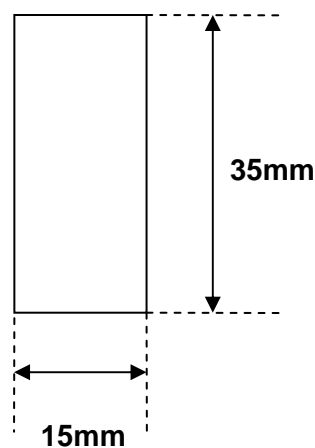


Fig. 2.3.10. Dimensiones de las probetas de DMTA.



Los objetivos de este lineal viscoelástico método fueron de determinar importante propiedades como la tangente de pérdida, el módulo elástico y viscoso. DMTA y DSC son las técnicas las más utilizadas en un laboratorio de polímeros para determinar las temperaturas de transición. Sin embargo, el DMTA es generalmente más sensible que el DSC y es más claro. Pero la preparación de las muestras es más exigente. Este método consiste en deformar sinusoidalmente (deformación) la muestra y después registrar la fuerza correspondiente (tensión) en función de la temperatura.

E'' , E' et $\tan(\delta)$ permiten de caracterizar los propiedades dinámicas de los materiales. En la ecuación 2.3.11 se define el módulo elástico correspondiente a la respuesta elástica a la deformación. El módulo viscoso se define en la ecuación 2.3.12 y corresponde a la respuesta plástica a la deformación.

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \cos(\delta)} \quad (\text{ecuación 2.3.11})$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \sin(\delta)} \quad (\text{ecuación 2.3.12})$$

El mayor es el módulo de pérdida (E'') en comparación con el módulo elástico (E') el más mecánica pérdida es generada en el material. Así se define la tangente de pérdida $\tan(\delta)$ (ecuación 2.3.13).

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (\text{ecuación 2.3.13})$$



3. RESULTADOS

3.1. Influencia del procesado sobre el PLA

En este capítulo, se compara el PLA puro con el PLA puro extruido una vez para estudiar la influencia de la extrusión sobre el PLA y así ver la degradación posible del PLA durante el procesado.

3.1.1. Índice de Fluidéz (MFI)

Los resultados que se obtuvieron al hacer el ensayo del MFI se muestran en la tabla 3.1.1.

Tabla 3.1.1. Índice de fluidéz del PLA con y sin extrusión.

Mezcla	MFI (g/10min)
PLA 0%-NP	7,00±0,03
PLA 0%	9,00±0,01

±: Desviación estándar

El MFI del PLA extruido una vez (PLA 0%) es superior al MFI del PLA no procesado (PLA 0%-NP). Se supone que hay una degradación molecular del PLA durante la extrusión por efecto de la temperatura y de la velocidad de cizalla. El peso molecular del PLA disminuye por la extrusión y así aumenta el MFI.

3.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se estudia el impacto de la extrusión sobre las propiedades térmicas del PLA, comparando el PLA puro no procesado con el PLA puro procesado. Los resultados del segundo calentamiento y del enfriamiento se exponen respectivamente en las figuras 3.1.2 y 3.1.3. Se obtienen curvas similares para el primer calentamiento y el segundo calentamiento. En la tabla 3.1.4 se pueden observar los resultados de las temperaturas de transición vítrea y de fusión para los materiales PLA 0%-NP y PLA 0%.



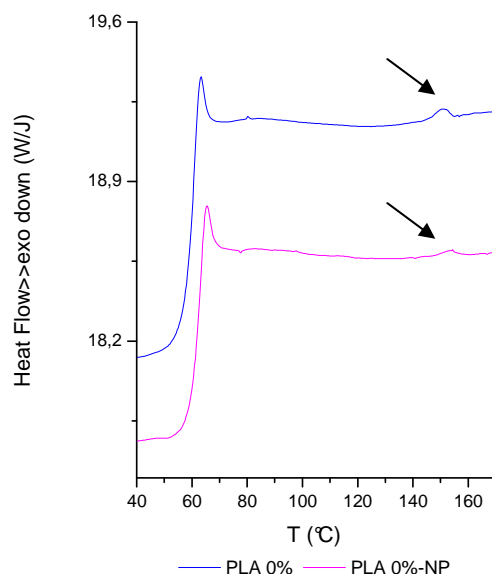


Fig. 3.1.2. Termogramas del segundo calentamiento del PLA con y sin extrusión.

La medida de T_f (indicada con una flecha) del PLA 0%-NP no es claro debido al hecho que el pico de fusión es muy bajo. Los picos de fusión son tan pequeños que es difícil de calcular el porcentaje de cristalinidad.

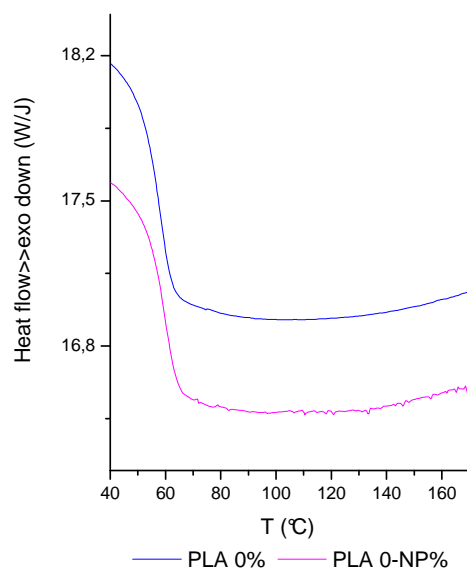


Fig. 3.1.3. Termogramas de enfriamiento del PLA con y sin extrusión.

Alivio de tensiones residuales cuando el material es llevado arriba de la temperatura de transición vítrea son frecuentemente observados en el análisis de calorimetría diferencial de barrido (figura 3.1.3). No influyen sobre los resultados.



Tabla 3.1.4. *Temperaturas de transición vítrea y de fusión del PLA con y sin extrusión.*

Material	T_g (°C)	T_f (°C)
PLA 0%-NP	63,4	154,33
PLA 0%	61,0	150,44

Según la tabla 3.1.4, la extrusión disminuye de aproximadamente 2°C la temperatura de transición vítrea. Este resultado concuerda con lo obtenido por MFI. En efecto se nota una disminución de la masa molecular durante el procesado de extrusión implicando un aumento de la fluidez y así una disminución de T_g. Después de la extrusión, la temperatura de fusión del PLA disminuye de 4°C.

3.1.3. Temperatura de Distorsión baja Carga (HDT)

En la tabla 3.1.5 se pueden observar los resultados de la temperatura HDT para los materiales PLA 0%-NP y PLA 0%.

Tabla 3.1.5. *Temperatura de distorsión baja carga del PLA con y sin extrusión.*

Material	HDT (°C)
PLA 0%-NP	58,87
PLA 0%	54,45

Observando la tabla 3.1.5 se nota que el HDT disminuye de 4,4°C después que el PLA ha pasado una vez en la extrusora. Lo que muestra una posible degradación del PLA durante la extrusión.



3.1.4. Caracterización mecánica de tracción

Se estudia la influencia del procesado sobre las propiedades mecánicas a tracción del PLA. Se registra las curvas típicas tensión-deformación de ambos sistemas de PLA estudiados. A partir de los valores registrados, se determinan el módulo de Young, así como la tensión y la deformación en el punto de cedencia. Estos valores se presentan en la tabla 3.1.6.

Tabla 3.1.6. *Módulo de Young, tensión y deformación en el punto de cadencia del PLA con y sin extrusión.*

Material	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)
PLA 0%-NP	2 433,4 \pm 180	50,28 \pm 0,68	3,22 \pm 0,31
PLA 0%	2 241,5 \pm 60	49,35 \pm 2,09	2,49 \pm 0,24

\pm : Desviación estándar

Se observa una disminución de 8% del módulo de Young por el PLA extruido una vez utilizando el ensayo de tracción (tabla 3.1.6). Además no se observa una variación significativa de la tensión de cedencia con la extrusión.

3.1.5. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)

Se realiza el ensayo de DMTA para determinar la influencia de la extrusión sobre la variación del módulo elástico en función de la temperatura (figuras 3.1.7 y 3.1.8). La DMTA permite también de medir la T_g y así de (teóricamente) confirmar los resultados de la DSC. Según la literatura se puede obtener T_g a partir del módulo viscoso y de la tangente de pérdida, la cual es más frecuentemente utilizada. Así el valor de T_g se tomó en el punto máximo de la curva que representa tan δ en función de la temperatura.



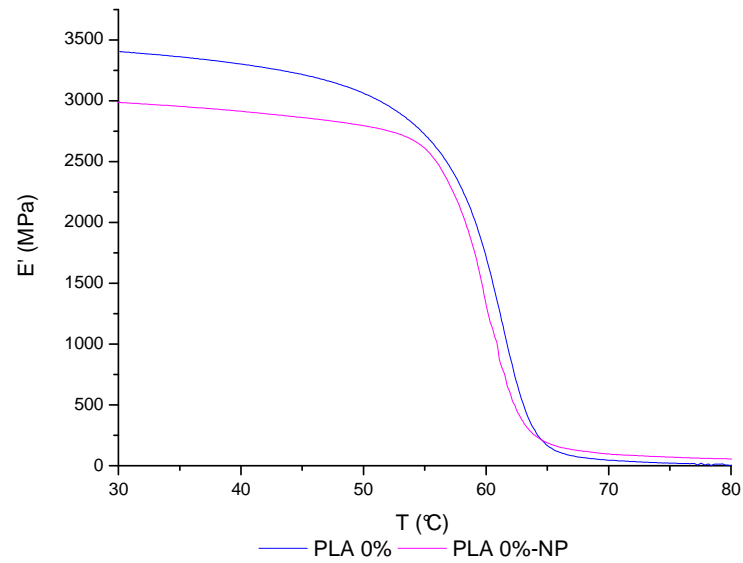


Fig. 3.1.7. Variación módulo elástico E' con la temperatura del PLA con y sin extrusión.

Al analizar el gráfico 3.1.7 se observa una mejora del módulo elástico después la extrusión a temperaturas inferiores a T_g .

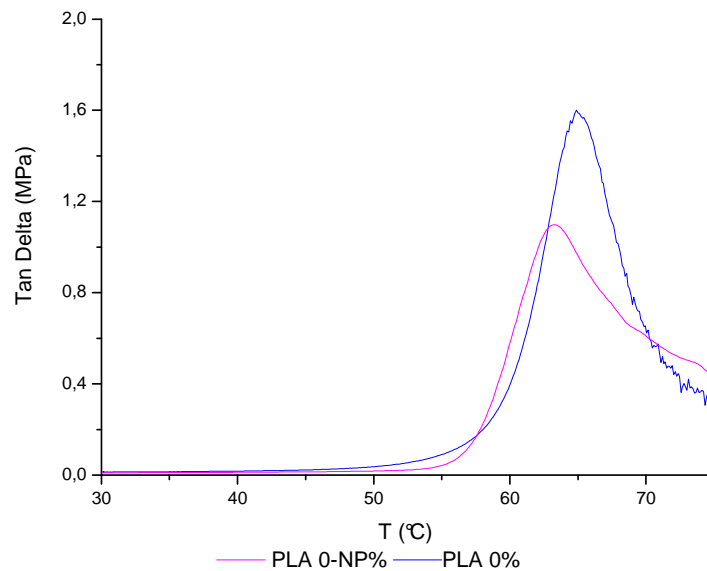


Fig. 3.1.8. Variación de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) con la temperatura del PLA con y sin extrusión.



A partir de la figura 3.1.8, se nota una temperatura de transición vítrea de 63,28°C por el PLA 0%-NP y de 65,04°C por el PLA 0%. Se observa un aumento de casi 2°C de la T_g después que el PLA ha pasado una vez en la extrusora. En el gráfico de la tangente de pérdida 3.1.8 es frecuente de observar oscilaciones debidas al ruido cuando el material es llevado arriba de la temperatura de transición vítrea. Pero no influyen sobre los resultados.

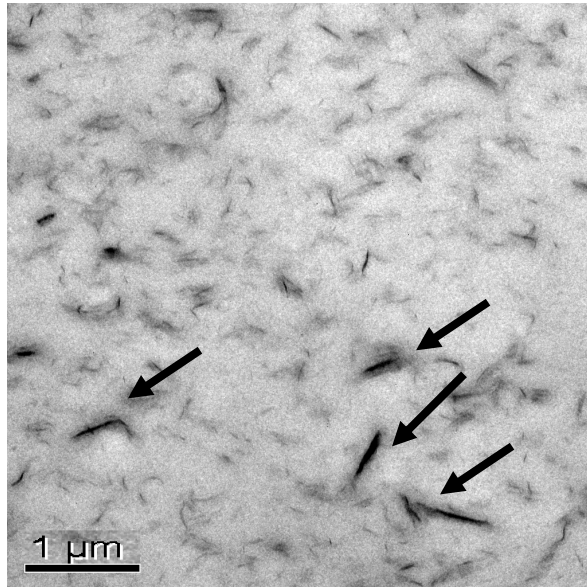
Tanto los valores del módulo de Young como los de T_g dan tendencias inversas a los resultados obtenidos por tracción y por DSC. Eso es probamente debido a la preparación de las probetas que es muy exigente. Una variación del espesor y/o de las dimensiones de la probeta influye sobre los resultados. Se ha hecho tres ensayos por cada material. Se debería hacer más ensayos para hacer una media y tener valores más precisos pero no se pudo por problemas de tiempo. Así los resultados obtenidos no suficientemente precisos y se utiliza los resultados del DSC y de los ensayos de tracción que son más fiables.



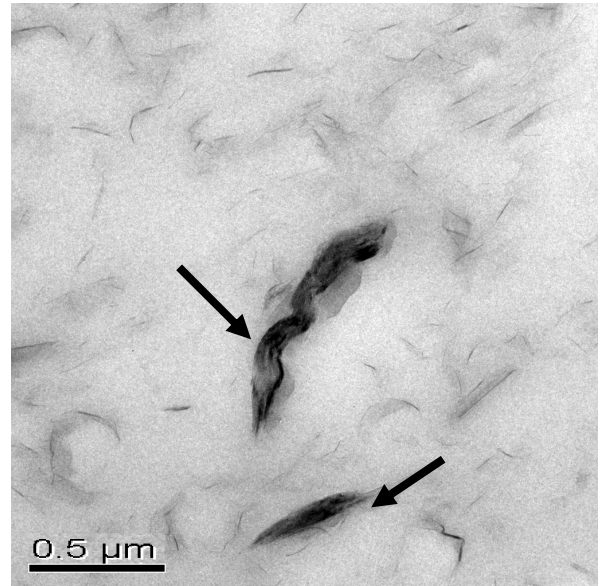
3.2. Caracterización de la morfología de las mezclas (TEM)

Las fotografías obtenidas por TEM de las mezclas de PLA con 1% y 5% de nanopartículas (PLA 1%-PLA 5%) son expuestas respectivamente en las figuras 3.2.1 y 3.2.2. Las áreas claras son la matriz de PLA y las áreas oscuras son las arcillas.

(a)



(b)



(c)

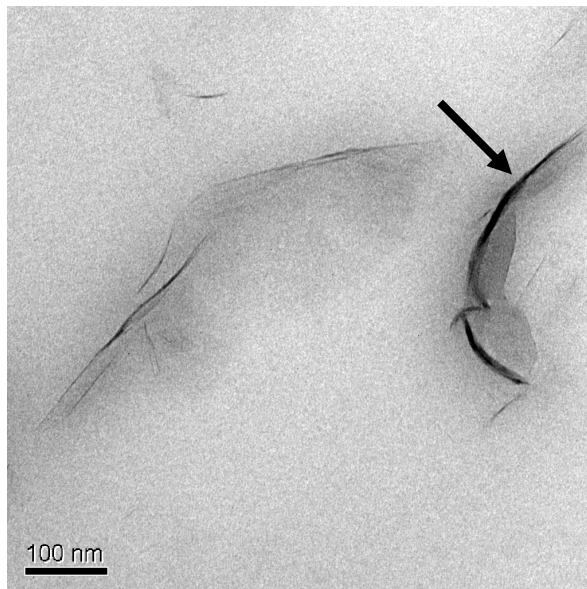


Fig. 3.2.1. Fotografías del PLA 1% con varias ampliaciones
(a) 4000X; (b) 9300X; (c) 31000X.



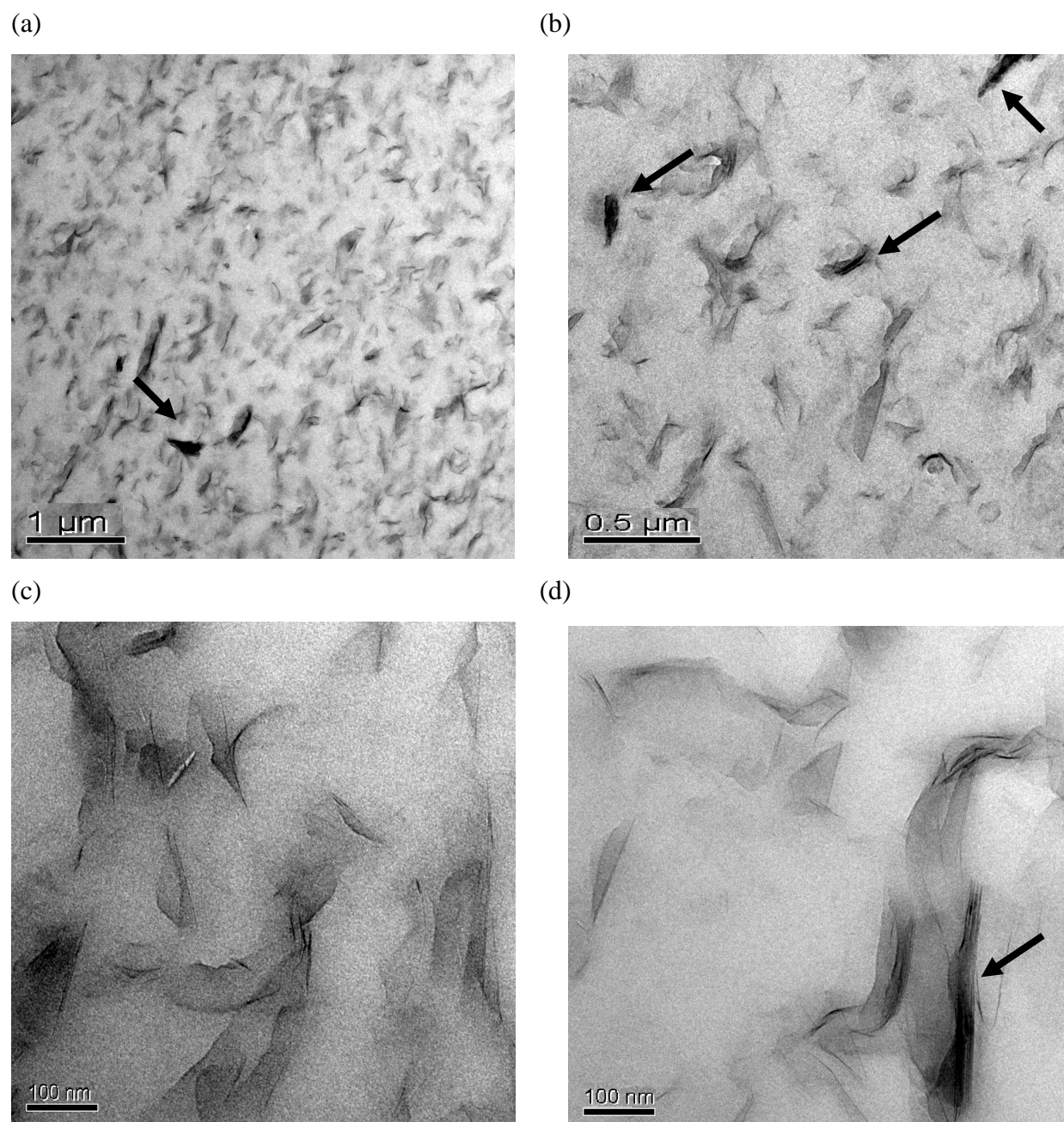


Fig.3.2.2. Fotografías del PLA 5% con varias ampliaciones

(a) 4000X; (b) 9300X; (c) y (d) 31000X.

El PLA 1% como el PLA 5% presentan partículas de arcilla exfoliadas en la matriz de PLA, pero hay también partículas de arcilla aglomeradas como lo muestra las pilas negras indicadas con una flecha en la figura 3.2.1. Los resultados obtenidos concerniente la morfología de los nanocompuestos son satisfactorios porque hemos obtenido partículas exfoliadas.



3.3. Caracterizaciones mecánicas y térmicas de las mezclas

En este capítulo, se compara el PLA puro extruido una vez y los compuestos en base PLA con 1% y 5% de Cloisite 30B a fin de estudiar la influencia de la arcilla sobre las propiedades del PLA.

3.3.1. Índice de Fluidiez (MFI)

Los resultados que se obtuvieron al hacer el ensayo del MFI se muestran en la tabla 3.3.1. La figura 3.3.2 presenta la variación del MFI con el porcentaje de arcilla.

Tabla 3.3.1 Índice de fluidez de las diferentes mezclas.

Mezcla	MFI (g/10min)
PLA 0%	9,00 \pm 0,01
PLA 1%	9,49 \pm 0,01
PLA 5%	31,87 \pm 0,02

\pm : Desviación estándar

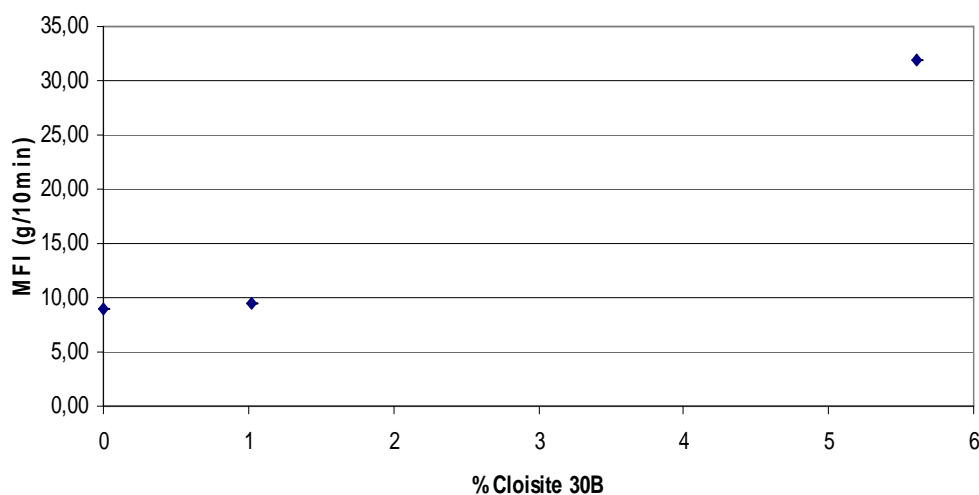


Fig. 3.3.2 Variación del MFI en función del porcentaje real de arcilla.

Generalmente, añadir arcillas aumenta la viscosidad del PLA y entonces disminuye el MFI. Sin embargo, observando la figura 3.3.2 se nota un aumento de 5,4% del MFI por el PLA 1% y de 254% por el PLA 5% en comparación con el PLA puro.



En nuestro caso, la Cloisite[®] 30B se compone de arcilla y de un modificador orgánico (MT₂EtOH). Su pérdida de peso por calcinación es de 30%, correspondiente a la parte orgánica de la Cloisite 30B. Así cuando el porcentaje de arcilla aumenta, la tasa de motmorillonita aumenta aumentando la tasa del modificador orgánico. Lo que aumenta la fluidez de las mezclas y entonces el MFI.

3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se realizó el ensayo de DSC de manera a analizar los posibles cambios en el comportamiento térmico y en particular la temperatura T_g con el aumento del porcentaje de arcilla. El primer calentamiento permite de borrar la historia térmica (memoria cristalina). Las curvas obtenidas fueron similares a las del segundo calentamiento. En las figuras 3.3.3 y 3.3.4 se presentan los termogramas registrados.

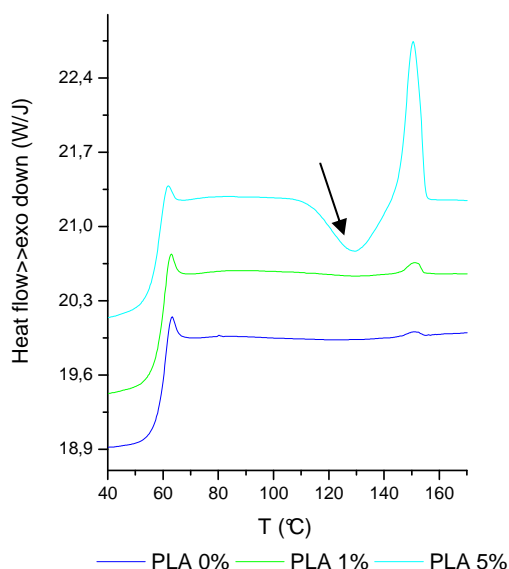


Fig. 3.3.3. Termogramas del segundo calentamiento.

En la figura 3.3.3 se puede observar que la presencia de arcilla modifica las curvas. El PLA 5% presenta una cristalización en frío indicada con una flecha. Se nota una temperatura de cristalización de 129,8°C. El PLA puro y el PLA 1% no presentan dicha cristalización. El cálculo del porcentaje de cristalinidad X_c y de la temperatura de fusión T_f son difícil para el PLA 0% y el PLA 1% puesto que el PLA presenta una velocidad de cristalización muy lenta y no es posible, a una velocidad de 10°C/min, detectar el pico correspondiente a la fusión.



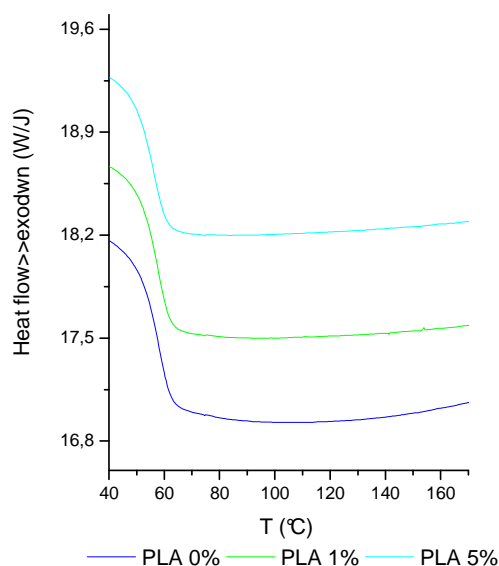


Fig. 3.3.4. Termogramas de enfriamiento a partir del estado fundido.

Al analizar el gráfico de la figura 3.3.4 no se observa ninguna diferencia entre las curvas de enfriamiento de los materiales. Alivio de tensiones residuales cuando el material es llevado arriba de la temperatura de transición vítrea son frecuentemente observados en el análisis de calorimetría diferencial de barrido. No influyen sobre los resultados.

En la tabla 3.3.5 son enseñadas las temperaturas correspondientes a la transición vítrea y a la fusión, así como el porcentaje de cristalinidad calculados a partir del termograma del segundo calentamiento.

Tabla 3.3.5. Porcentajes de cristalinidad, temperaturas de transición vítrea y de fusión de las diferentes mezclas.

Mezcla	T_g (°C)	T_f (°C)	X_c (%)
PLA 0%	61,0	150,4	-
PLA 1%	60,7	151,1	0,3
PLA 5%	59,0	150,4	0,5



En la tabla 3.3.5, parece que el porcentaje de cristalinidad aumenta con la adición de arcillas. Este porcentaje de cristalinidad muestra que nuestro PLA es casi amorfo a la temperatura ambiente. Se puede observar que la temperatura de transición vítrea T_g disminuye con la adición de arcilla. Los valores de T_g varían de 1 a 2 grados. La adición de arcilla dentro el PLA no influye sobre la temperatura de fusión T_f .

3.3.3. Temperatura de Distorsión baja Carga (HDT)

En la figura 3.3.6 se pueden observar los resultados de la temperatura HDT para los materiales PLA 0%, PLA 1% y PLA 5%.

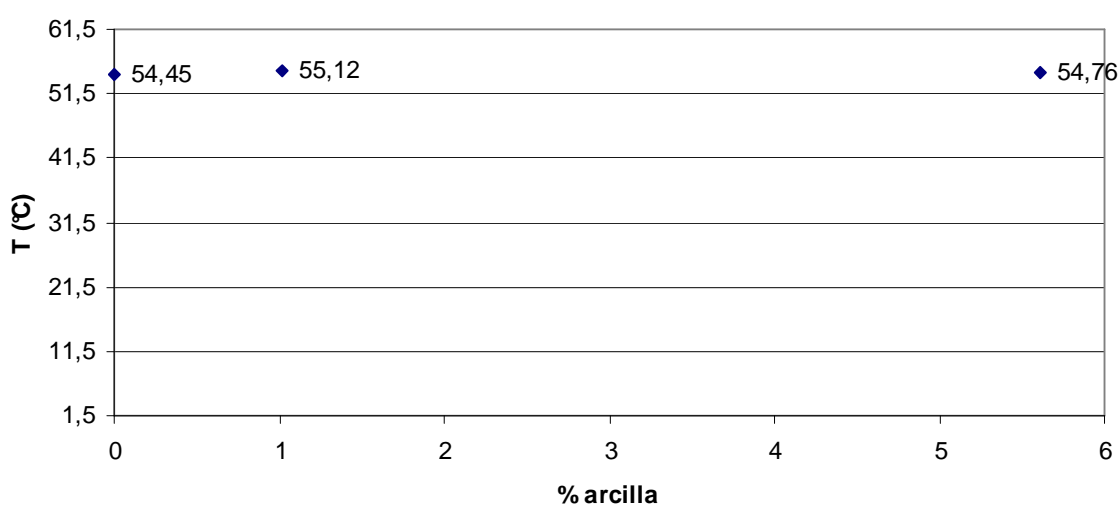


Figura 3.3.6. Variación de la temperatura de distorsión baja carga en función del porcentaje real de arcilla.

Analizando el gráfico, notase que no hay una diferencia significativa de la temperatura HDT entre los compuestos. La adición de arcilla en el PLA no parece mejorar la temperatura a la cual el PLA puede ser empleado.

3.3.4. Caracterización mecánica de tracción

En esta sección se estudia la influencia del porcentaje de arcilla sobre el comportamiento mecánico del PLA. Se presentan los resultados obtenidos de los materiales que se han investigado al evaluar las propiedades mecánicas a tracción y en particular el módulo de Young.



En nuestro caso la aparición de la deformación plástica no se puede observar a escala microscópica ni el cuello de estricción porque el PLA es demasiado frágil. A partir de los valores registrados, se determinan el módulo de Young, así como la tensión y la deformación en el punto de cedencia. Estos valores se presentan en la tabla 3.3.7 y en la figura 3.3.8.

Tabla 3.3.7. Módulo de Young, tensión y deformación en el punto de cedencia de las diferentes mezclas.

Mezcla	E (MPa)	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)
PLA 0%	2 241,5 \pm 60	49,35 \pm 2,09	2,49 \pm 0,24
PLA 1%	2 294,3 \pm 150	46,71 \pm 1,03	2,30 \pm 0,08
PLA 5%	2 492,6 \pm 80	42,56 \pm 1,00	2,32 \pm 0,24

\pm : Desviación estándar

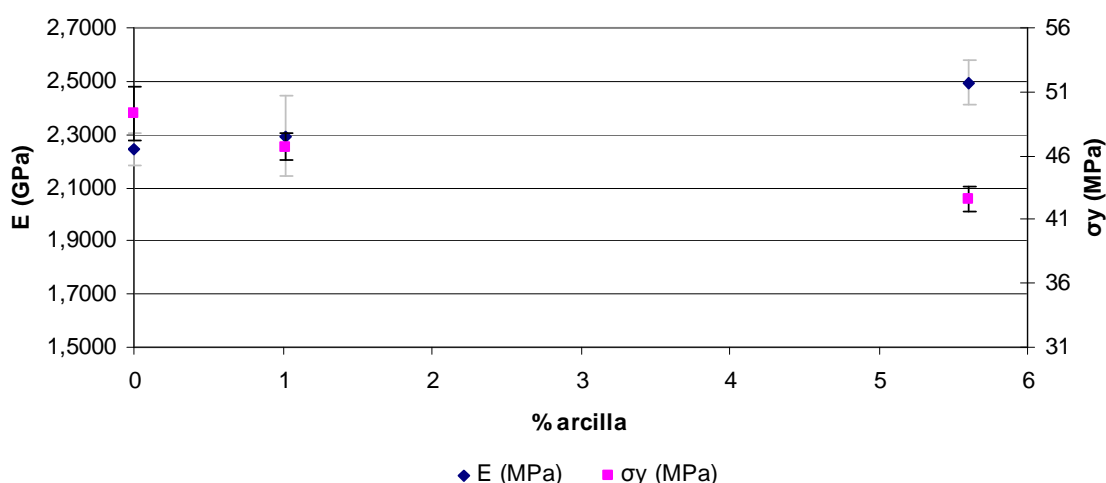


Fig 3.3.8. Variación del Módulo de Young y de la tensión de cedencia en función del porcentaje real de arcilla.

En la figura 3.3.8, se observa un aumento del módulo de Young con la adición de arcilla utilizando el ensayo de tracción. Se nota un aumento de 2% por el PLA 1% y de 11% por el PLA 5% en comparación con el PLA puro. Además se observa una disminución de la tensión de cedencia con la adición de arcilla.



De los valores que corresponden a la rotura del material (σ_b y ϵ_b (cf. figura.2.3.9. p33)) es difícil de sacar información porque varían mucho en el mismo material. Estos valores son más dependientes de la calidad de la placa, de variaciones del espesor de ésta misma y de la geometría de las probetas.

3.3.5. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)

Se estudio el DMTA para determinar la variación del módulo elástico en función de la temperatura y del porcentaje de arcilla así como la temperatura de transición vítrea (figuras 3.3.9 y 3.3.10).

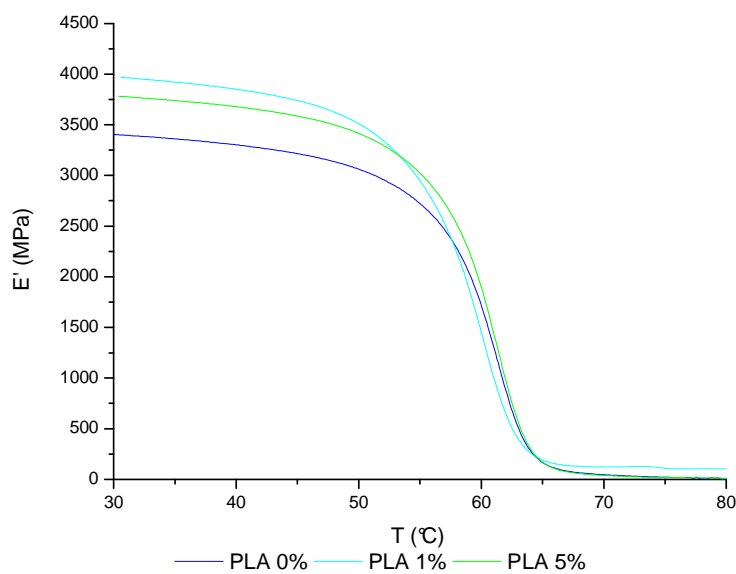


Fig. 3.3.9. Variación del módulo elástico E' en función de la temperatura.

Debajo de T_g ($\approx 60^\circ\text{C}$), la mejora de E' es claro en los nanocompuestos. En efecto, se observa un aumento del módulo elástico E' de 11% por el PLA 1% y de 17% por el PLA 5% en comparación con el PLA sin arcilla.



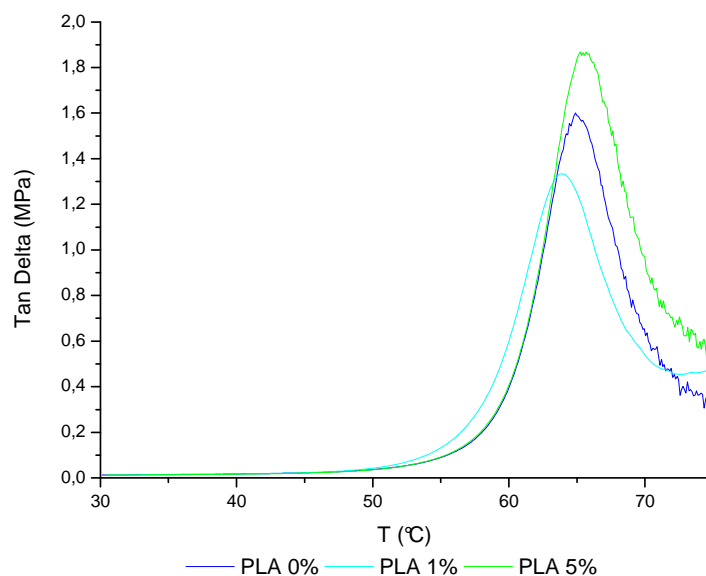


Fig. 3.3.10. Variación de la tangente de pérdida (tan delta) en función de la temperatura.

No se nota de variación significativa de la T_g entre el PLA 0% y el PLA 1%. Se observa una disminución de la temperatura de transición vítrea de $1,4^{\circ}\text{C}$ entre el PLA 1% y el PLA 5%. Oscilaciones debido al ruido cuando el material es llevado arriba de la temperatura de transición vítrea son frecuentemente observadas en el gráfico de la tangente de pérdida.

En la tabla 3.3.11 se recapitulan los valores del módulo de Young obtenidas por DMTA a 30°C y por los ensayos de tracción a temperaturas ambiente.

Tabla 3.3.11. Módulo de Young obtenido con el DMTA y con los ensayos de tracción.

Mezcla	E' DMTA (MPa)	E Tracción (MPa)
PLA 0%	3405	2 241,5 \pm 60
PLA 1%	3780	2 294,3 \pm 150
PLA 5%	3969	2 492,6 \pm 80

Utilizando los dos métodos se nota la misma tendencia a aumentar del módulo de Young con las arcillas aunque no se pueda comparar los valores del módulo de Young obtenidos por DMTA y por ensayos de tracción. Efectivamente, no se utiliza las mismas condiciones (temperaturas, dimensiones de las probetas,...) para realizar los ensayos.



Los valores de T_g obtenidos con el DMTA a partir de las curvas tan delta se resumen en la tabla 3.3.12 y se comparan con las valores obtenidas con el DSC.

Tabla 3.3.12. Temperatura de transición vítrea obtenida con el DMTA y con el DSC.

Mezcla	T_g DSC (°C)	T_g DMTA (°C)
PLA 0%	61,0	65,04
PLA 1%	60,7	65,23
PLA 5%	59,0	63,87

Los valores de T_g con el DMTA son superiores a los del DSC. Lo que corresponde a la literatura declarando que los valores de la T_g obtenidos por DMTA son generalmente superiores a las temperaturas obtenidas por DSC. Las temperaturas de transición vítrea medidas por DMTA no varían significativamente entre el PLA 0% y el PLA 1%. Lo que es probamente debido a la preparación de las probetas. Sin embargo, utilizando el DMTA se nota una disminución de la T_g entre el PLA 1% y el PLA 5% coincidiendo con la tendencia obtenida por DSC. Para concluir, es más fiable de considerar los valores obtenidas por DSC que no necesitan probetas.



4. CONCLUSION

Se ha preparado nanocompuestos en base PLA con 1% y 5% de Cloisite 30B por intercalación al estado fundido utilizando la extrusión doble husillo. Después se ha caracterizado estas mezclas. Se ha observado una cierta degradación de las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas de la matriz de PLA durante la extrusión.

Se ha conseguido de obtener una estructura bastante exfoliada. Parece que los mejores resultados concerniendo la morfología se obtienen con el PLA 1%. Para mejor entender esa relación serían necesarios ensayos para cuantificar la exfoliación y la distancia entre las nanopartículas, los cuales no han sido realizados por el limitado tiempo del proyecto.

Las mezclas muestran un aumento de la fluidez con la adición de Cloisite 30B, debido al modificador orgánico de la arcilla. La adición de Cloisite 30B al PLA no supone un aumento de la temperaturas de trabajo, como se observa de los valores de Tg y de HDT.

Se notó un aumento del módulo de Young con el aumento del porcentaje de arcilla. Mientras que la tensión y la deformación en el punto de cedencia disminuyeron con la adición de arcilla. Para mejor entender la evolución de las propiedades entre el PLA 1% y PLA 5% y poder relacionar las mejora de las propiedades con el porcentaje de arcilla serían necesarios mezclas con otros porcentajes de arcilla (por ejemplo con 3%).



AGRADACIMIENTOS

En primer lugar quería agradecer a mi tutor de proyecto, Maria Lluïsa MasPOCH, por haber propuesto y supervisado este proyecto. Gracias para su paciencia, atención y disponibilidad que me ha prestado durante todo la duración de este proyecto.

En segundo lugar, quería agradecer a Ligia, para su disponibilidad durante todo el proyecto, para su ayuda y para su motivación comunicativa.

En tercer lugar quería agradecer de una manera especial a Edgar, Sílvia, Vera, Angelica, y Ahmad que me han ayuda durante todo el proyecto y para su interés en mi proyecto.

Por fin, quería agradecer a todas las personas del Centro Catalán del Plástico (CCP) para su amabilidad y su simpática.

Gracias a todos.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] <http://www.escarboucle.com>.
- [2] OGATA N, JIMENEZ G, KAWAI H, OGIHARA T, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* (1997), 35:389.
- [3] RAY SS, YAMADA K, OKAMOTO M, UEDA K. *Nano Lett* (2002), 2:1093.
- [4] PLUTA M, GALESKI A, ALEXANDRE M, PAUL MA, DUBOIS P. *J Appl Polym Sci* (2002), 86:1497–1506.
- [5] CHANG JH, YEONG U, CHO D, GIANNELIS EP. *Polymer* (2003) 44:3715.
- [6] ANDREWS R, WISENBERGER MC, *Carbon nanotube polymer composites*, Curr Opin Solid State Mater Sci (2004), 8:31–7.
- [7] KE-KE YANG, XIU-LI WANG, AND YU-ZHONG WANG, *Progress in Nanocomposite of Biodegradable Polymer*, J. Ind. Eng. Chem. (2007) Vol. 13, No. 4, 485-500.
- [8] MARIE-AMÉLIE PAUL, MICHAËL ALEXANDRE, MARIUS MURARIU AND PHILIPPE DUBOIS, *Biodegradable materials based on poly (L,L-lactide) and montmorillonite: Ageing and thermal degradation of poly(ethylene glycol)-plasticized nanocomposites*, Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Materia Nova Research Center & University of Mons-Hainaut, 20 Place du Parc, 7000-Mons, Belgium.
- [9] TONGNIAN LI, LIH-SHENG TURNG, SHAOQIN GONG, KURT ERLACHER, *Polylactide, Nanoclay, and Core–Shell Rubber Composites*, Polymer engineering and science (2006), 1419-1427.



- [10] MICHAEL ALEXANDRE, PHILIPPE DUBOIS, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, Materials Science and Engineering (2000), 28:1-63.
- [11] C. ORIAKHI, *Nano sandwiches*, Chem. Br. (1998), 34:59-62.
- [12] ANNE JONQUIERES, *Biopolymères*, Ecole Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux, Nancy.
- [13] Natureworks Polymer Technical Data Sheet - www.natureworkslc.com.
- [14] OKADA A., KAWASUMI M., USUKI A., KOJIMA Y., KURAUCHI T. AND KAMIGAITO O. *Nylon 6-clay hybrid*. Materials Research Society Proceedings (1990), 171: 45-50.
- [15] SOUTHERN CLAY PRODUCT, Inc, *Typical Physical Properties Bulletin*.
- [16] BOUCARD SYLVAIN, *Développement de formulation polyoléfine/silicates lamellaires : contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2004).
- [17] TECHNIQUES DE L'INGENIEUR, *traité plastiques et composites*, AM 3 630.
- [18] SANG DAE PARK, MITSUGU TODO, KAZUO ARAKAWA, MASAOKI KOGANEMARU, *Effect of crystallinity and loading-rate on mode I fracture behavior of poly(lactic acid)*, Polymer (2006), 47:357–1363.
- [19] SUJAN E. BID WADUD AND RUSSEL R.ULLBRICH, *Using the DMA Q800 for ASTM International D648 Deflection Temperature Under Load*, TA Instruments, 109 Lukens Drive, New Castle DE 19720, USA.
- [20] AN AMERICAN NATIONAL STANDARD, *Standard test method for tensile properties of plastics*, Designation: D 638-00.

